

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

0 063 067
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 82400550.8

(51) Int. Cl.³: C 01 B 33/04

(22) Date de dépôt: 26.03.82

(30) Priorité: 03.04.81 FR 8106710

(43) Date de publication de la demande:
20.10.82 Bulletin 82/42(84) Etats contractants désignés:
AT BE DE FR GB IT NL

(71) Demandeur: RHONE-POULENC SPECIALITES
CHIMIQUES
"Les miroirs" 18, Boucle d'Alsace
F-92400 Courbevoie(FR)

(72) Inventeur: Simon, Gérard
106, boulevard du 11 Novembre
F-69100 - Villeurbanne(FR)

(72) Inventeur: Soldat, André
90, rue Racine
F-69100 - Villeurbanne(FR)

(74) Mandataire: Savina, Jacques et al,
RHONE-POULENC RECHERCHES Service Brevets
Chimie et Polymères 25, Quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex(FR)

(54) Procédé de fabrication de silane.

(57) La présente invention concerne un procédé de fabrication de silane.

Elle a trait plus particulièrement à un procédé de fabrication de silane à partir d'halogénosilanes.

Le procédé de fabrication de silane est caractérisé en ce que l'on opère la dismutation et/ou la redistribution d'un halogéno-silane par mise en contact d'au moins un halogéno-silane comportant au moins une liaison Si - H avec un composé comportant au moins un groupement α oxo-amine et en ce que l'on sépare le silane formé en mettant en contact les produits de réaction avec ledit composé comportant au moins un groupement α oxo-amine.

EP 0 063 067 A1

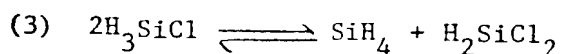
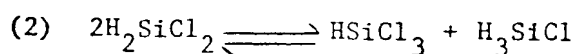
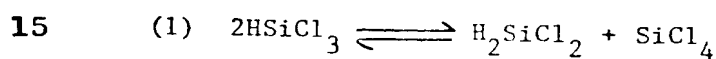
PROCEDE DE FABRICATION DE SILANE

La présente invention concerne un procédé de fabrication de silane.

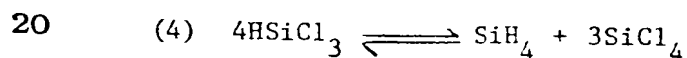
5 Elle a trait plus particulièrement à un procédé de fabrication de silane à partir d'halogénosilanes.

Le silane constitue une matière première de choix pour obtenir, par décomposition, du silicium utilisable notamment dans les dispositifs à semi-conducteurs ou photovoltaïques (cellules
10 solaires).

On sait qu'il est possible d'obtenir du silane par dismutation de trichlorosilane en présence de divers catalyseurs selon les réactions équilibrées suivantes :



soit globalement



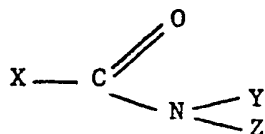
Ainsi selon le brevet français n° 2 261 977 il a été proposé de produire du silane par réaction de dismutation ou de redistribution de HSiCl_3 dans un lit de résine solide d'échange d'anions à une température suffisante pour provoquer la vaporisation,
25 hors de la zone de réaction, des produits à plus faible point d'ébullition de la réaction et pour provoquer la condensation du produit liquide à point supérieur d'ébullition résultant de la réaction, SiCl_4 , et son écoulement loin de la zone de réaction. On maintient la température au sommet du lit à une valeur supérieure
30 au point d'ébullition de SiH_4 et inférieure au point d'ébullition de H_3SiCl ; et l'on récupère du lit SiH_4 comportant de petites quantités d'hydrogénochlorosilanes qui nécessitent une séparation ultérieure.

Ce procédé extrêmement complexe et délicat à mettre en oeuvre
35 opère soit une distillation continue des produits des différentes

réactions équilibrées (1) (2) et (3) et permet une certaine séparation des divers produits en présence, soit une purification de SiH_4 sur piège à charbon.

- 5 Par ailleurs, on connaît différents procédés de fabrication de dichlorosilane par dismutation du trichlorosilane en présence de catalyseurs divers. Lors de cette dismutation selon la réaction (1) on obtient également dans certains cas les autres silanes chlorés en proportions très faibles ; les rendements en
10 dichlorosilane obtenus étant toujours bien supérieurs aux rendements dans les autres chlorosilanes. Parmi les catalyseurs connus dans ce but, on a proposé notamment : les amines tertiaires de formule générale $\text{NR}'\text{R}''\text{R}'''$ dans laquelle $\text{R}', \text{R}'', \text{R}'''$ sont des radicaux alcoyles identiques ou différents (Brevet français
15 n° 1 111 925), les chlorhydrates d'amines (Brevet français n° 2 096 605), les pyrrolidones N-substituées (Brevet français n° 2 290 447) et les tétraalcoylurées (Brevet français n° 2 290 448).

- La demanderesse a mis au point un procédé de fabrication de
20 silane qui permet notamment d'obtenir celui-ci très aisément et avec une excellente sélectivité sans avoir recours à une série de distillations successives comme dans le procédé selon le BF 2 261 977. Ce procédé comporte la mise en contact d'au moins un halogéno-silane avec un composé comportant au moins un groupement
25 α oxo-amine :



- 30 pour réaliser la dismutation et/ou la redistribution de l'halogénosilane en silane, tétrahalogénure de silicium et halogénosilanes résiduels et à mettre en contact ces produits avec ledit composé pour opérer la séparation du silane des autres produits de réaction.

- 35 La demanderesse a découvert en effet de façon totalement inattendue que, d'une part, les composés ci-dessus permettaient d'obtenir du silane à partir d'un halogéno-silane par dismutation et/ou redistribution avec une bonne sélectivité et que, d'autre

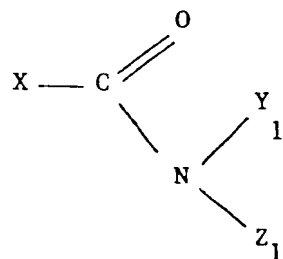
part, ces composés réalisaient la séparation du silane des autres produits de réactions par solvatation sélective de ceux-ci.

Autrement dit, et sans limiter la présente invention à la 5 théorie, il semble que les composés décrits ci-dessus jouent à la fois le rôle de catalyseur permettant d'obtenir le silane et de solvant des autres composés siliciés permettant ainsi une séparation très aisée entre le silane et ces composés.

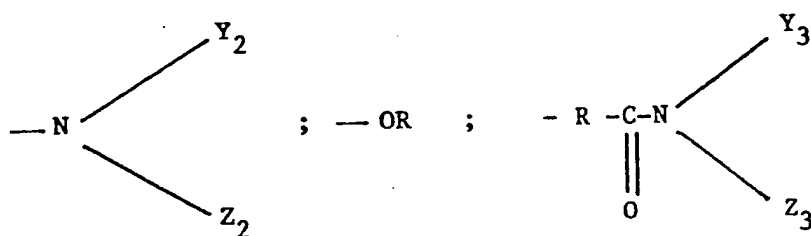
Ainsi, la présente invention concerne un procédé de fabrication 10 de silane caractérisé en ce que l'on opère la dismutation et/ou la redistribution d'un halogéno-silane par mise en contact d'au moins un halogéno-silane comportant au moins une liaison Si - H avec un composé comportant au moins un groupement α oxo-amine et en ce que l'on sépare le silane formé en mettant en contact les 15 produits de réaction avec ledit composé comportant au moins un groupement α oxo-amine.

Les halogéno-silane comportant au moins une liaison Si - H que l'on peut mettre en oeuvre selon le procédé de l'invention sont notamment ceux qui ont pour formule $R_n H_m Si Cl_{4-(n+m)}$ dans 20 laquelle n peut avoir les valeurs 0, 1, 2 ou 3 et m les valeurs 1, 2 ou 3 et R, quand il existe, est choisi parmi les radicaux alcoyle ou aryle et de préférence les radicaux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et phényle. Selon un mode de mise en oeuvre préféré de l'invention, on utilise le trichlorosilane, le dichlorosilane, le méthyldichlorosilane, le diméthylchlorosilane, le 25 phényldichlorosilane ou l'éthyldichlorosilane.

Les composés comportant au moins un groupement α oxo-amine que l'on peut mettre en oeuvre selon le procédé de l'invention répondent à la formule générale



37 dans laquelle X est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux :



avec Y_2 , Z_2 , R , Y_3 , Z_3 représentant des radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

Y_1 et Z_1 sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

20 Y_1 , Z_1 , Y_2 et Z_2 pouvant être liés,

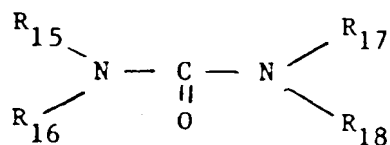
X et Y_1 ou Z_1 pouvant être liés quand X est un radical hydrocarboné,

25 X_3 et Z_3 pouvant être liés.

Parmi ces composés on pourra utiliser notamment les urées, les diurées, les carbamates, les N-alkoxyamides, les tétraalcoylurées et les pyrrolidones N-substituées.

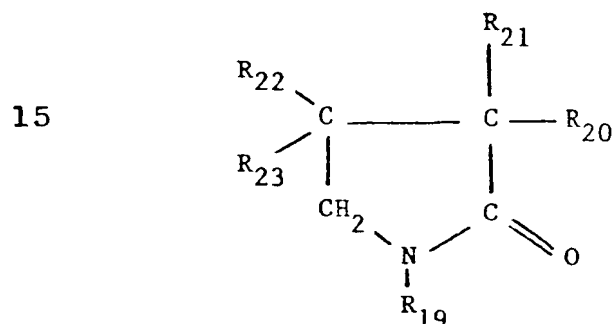
Selon le procédé de l'invention on préfère mettre en oeuvre les tétraalcoylurées et les pyrrolidones N-substituées.

Les tétraalcoylurées qui conviennent plus particulièrement
 35 aux fins de l'invention répondent à la formule générale



dans laquelle les radicaux R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} identiques ou 5 différents représentent des groupements alcoyle à chaîne droite ou ramifiée comportant de 1 à 6 atomes de carbone. Parmi celles-ci on peut citer la tétraméthylurée, la tétraéthylurée et la tétrabutylurée

Les pyrrolidones N-substituées qui conviennent plus particu- 10 lièrement aux fins de l'invention répondent à la formule générale :



20 dans lesquelles les radicaux R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} identiques ou différents représentent l'hydrogène ou un radical méthyle, le radical R_{19} représente un radical alcoyle ou alcenyle à chaîne droite ou ramifiée comportant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical cyclohexyle ou phényle. Parmi celles-ci on peut citer la 25 N-méthylpyrrolidone et la N-éthylpyrrolidone.

La dismutation et/ou la redistribution de l'halogéno-silane est opérée par la mise en contact entre l'halogéno-silane et le composé comportant au moins un groupement α -oxo-amine. Cette dismutation et/ou redistribution conduit à la formation du silane, 30 du tétrahalogénure de silicium ou un alcoyle ou aryle halogéno-silanes ainsi que des halogéno-silanes résiduels.

De préférence, le rapport molaire entre le composé comportant au moins un groupement α oxo-amine et l'halogéno-silane est compris entre 2 et 1/50 et de préférence entre 1/2 et 1/20.

Selon l'invention, on peut opérer la dismutation et/ou la redistribution d'halogéno-silanes purs ou en mélange en présence éventuellement de tétrachlorure de silicium.

La dismutation et/ou redistribution de l'halogéno-silane est 5 opérée à une température comprise entre -30°C et 300°C selon le chlorosilane et le catalyseur utilisés et de préférence entre 0°C et 100°C et sous une pression inférieure, égale ou supérieure à la pression atmosphérique.

Selon l'invention, au fur et à mesure de la formation du 10 silane par dismutation et/ou redistribution, on opère la séparation du silane des autres produits par mise en contact des produits réactionnels avec le composé comportant au moins un groupe α oxo-amine ; ledit composé assure alors la solvatation sélective des divers produits, à l'exclusion du silane et permet 15 ainsi sa séparation de celui-ci d'une manière extrêmement simple et très efficace.

La température à laquelle est effectuée cette séparation doit être telle que les produits autres que le silane restent dissouts dans la phase liquide. Cette température est de préférence 20 comprise entre -30°C et 50°C .

Selon l'invention, il est possible d'ajouter un diluant au composé comportant au moins un groupement α oxo-amine tel qu'un hydrocarbure aliphatique ou aromatique (cyclohexane, benzène, orthodichlorobenzène, toluène ...).

25 Les températures et les débits des divers produits sont ajustés de façon à permettre, d'une part, les réactions de dismutation et/ou de redistribution désirées et, d'autre part, la récupération du silane.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé en continu ou 30 en discontinu.

Dans une forme de réalisation préférée, le procédé de l'invention est mis en oeuvre dans une colonne dans laquelle l'halogéno-silane est introduit en pied de la colonne sous forme liquide ou gazeuse dans une zone présentant une température comprise entre 35 environ -30°C et environ 200°C , et de préférence entre 0°C et 100°C , le composé comportant au moins un groupement α oxo-amine

circule à contre-courant dans la colonne et est alimenté en tête de celle-ci. On maintient dans la colonne un gradient de température compris entre environ - 50° et environ 200°C, et de préférence entre - 30°C et 100°C. La température en tête de la
5 colonne est telle que les produits autres que SiH_4 restent dissouts dans la phase liquide. Cette température est de préférence comprise entre - 30°C et 50°C. On recueille en pied de colonne du tétrahalogénosilane, des halogéno-silanes résiduels le composé comportant au moins un groupement α oxo-amine et le
10 diluant éventuel.

Si on le désire, on peut facilement séparer le composé comportant au moins un groupement α oxo-amine et le solvant éventuel du tétrahalogénosilane et des halogéno-silanes résiduels par distillation afin de les recycler en tête de la colonne. Par
15 ailleurs, le tétrahalogénosilane peut également, après séparation, être transformé en halogéno-silane ce dernier étant recyclé également dans le procédé avec les halogéno-silanes résiduels.

La présente invention constitue ainsi un procédé parfaitement intégré d'une mise en oeuvre aisée pour la fabrication de silane à
20 partir d'halogéno-silane.

L'exemple ci-après illustre l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1

Le réacteur utilisé est constitué d'un ballon de 1 litre
25 surmonté d'une colonne à plateaux de 800 mm de long et de 30 mm de diamètre.

Du dichlorosilane est introduit par barbotage dans le ballon préalablement rempli de 500 ml de mélange tétraméthylurée/ortho-dichlorobenzène (rapport 50/50 volumique). Son débit est de
30 74 g/h. Le mélange tétraméthylurée/orthodichlorobenzène est introduit en tête de colonne, à un débit de 58,7 ml/h. Ce mélange circule à contre courant avec les vapeurs montantes dans la colonne.

La température du ballon est maintenue à 26°C. La température
35 de la colonne est de 26°C en pied et de -12°C en tête.

Le volume de la masse réactionnelle dans le ballon est maintenu à 500 ml par prélèvement continu, à niveau constant.

Cette phase liquide est périodiquement analysée par chromatographie en phase gazeuse.

La phase gazeuse sortant en tête de colonne est aussi analysée par chromatographie en phase gazeuse et son débit est mesuré.

A l'équilibre, la composition de la phase liquide prélevée est la suivante (pourcentages massiques).

10	H_2SiCl_2	23 %
	$HSiCl_3$	35 %
	$SiCl_4$	1 %
	Tétraméthylurée	17 %
	$C_6H_4Cl_2$	24 %

La composition de la phase gazeuse sortant du réacteur est la suivante (pourcentages volumiques) :

15	H_2	2 %
	SiH_4	98 %

Cette phase gazeuse ne contient pas de chlorosilanes. Son débit est de 2,40 l/h.

Ces compositions correspondent à un taux de transformation de H_2SiCl_2 de 51,6 % et le rendement en silane par rapport à H_2SiCl_2 transformé est de 75,4 %.

Exemple 2

Dans le même réacteur que celui décrit dans l'exemple 1, sont introduits H_2SiCl_2 et le mélange tétraméthylurée/orthodichlorobenzène (50/50 volumique) à des débits identiques, dans des conditions analogues.

La température du ballon est fixée à 36,5°C. La température de la colonne est de 29°C en pied et de -11°C en tête.

A l'équilibre, la composition de la phase liquide prélevée est la suivante :

30	H_2SiCl_2	16 %
	$HSiCl_3$	33 %
	$SiCl_4$	1 %
	Tétraméthylurée	21 %
	$C_6H_4Cl_2$	29 %

La composition de la phase gazeuse sortant du réacteur est la suivante :

	H_2	4 %
5	SiH_4	96 %

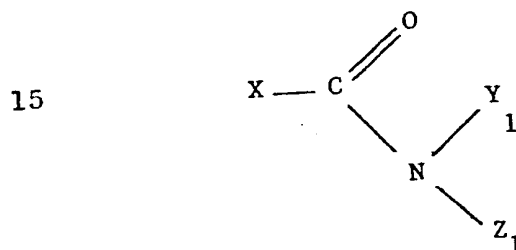
Son débit est de 3,16 l/h.

Ces compositions correspondent à un taux de transformation de H_2SiCl_2 de 71,3 % et le rendement en silane par rapport à H_2SiCl_2 transformé est de 70,2 %.

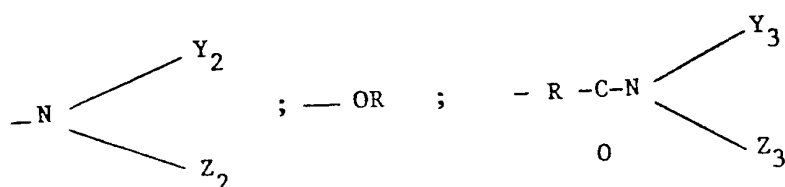
10

REVENDICATIONS

- 1) Procédé de fabrication de silane caractérisé en ce que l'on opère la dismutation et/ou la redistribution d'un halogéno-silane par mise en contact d'au moins un halogéno-silane comportant au moins une liaison Si-H avec un composé comportant au moins un groupement oxo-amine et en ce que l'on sépare le silane formé en mettant en contact les produits de réaction avec ledit composé comportant au moins un groupement oxo-amine.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé comportant au moins un groupement oxo-amine a pour formule générale :



dans laquelle X est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux :



avec Y_2 , Z_2 , R, Y_3 , Z_3 représentant des radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

Y_1 et Z_1 sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

35 Y_1 , Z_1 , Y_2 et Z_2 pouvant être liés,

X et Y_1 ou Z_1 pouvant être liés quand X est un radical
5 hydrocarboné,

X_3 et Z_3 pouvant être liés.

3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le
10 composé est choisi parmi le groupe comportant : les urées, les diurées, les carbamates, les N-alkoxyamides, les tétraalcoylurées et les pyrrolidones N-substituées.

4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le
15 composé est choisi parmi le groupe comportant les tétraalcoylurées et les pyrrolidones N-substituées et de préférence la tétraméthylurée, la tétraéthylurée, la tétrabutylurée, la N-méthylpyrrolidone et la N-éthylpyrrolidone.

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications précé-
dentes caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre dans une colonne
20 dans laquelle l'halogéno-silane est introduit en bas de la colonne sous forme liquide ou gazeuse dans une zone présentant une température comprise entre environ - 30°C et environ 200°C et de préférence entre 0°C et 100°C, le composé comportant au moins un groupement α oxo-amine éventuellement en solution dans un diluant
25 circule à contre-courant dans la colonne et est alimenté en tête de celle-ci ; on maintient dans la colonne un gradient de température compris entre environ - 50°C et environ 200°C, et de préférence entre - 30°C et 100°C, ; la température en tête de la colonne est telle que les produits autres que SiH_4 restent
30 dissouts dans la phase liquide ; cette température est de préférence comprise entre - 30°C et 50°C ; on recueille en pied de colonne du tétrahalogénosilane, ou un alcoyle ou aryle halogéno-silane des halogéno-silanes résiduels, le composé comportant au moins un groupement α oxo-amine et le diluant
35 éventuel.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0063067

Numéro de la demande

EP 82 40 0550

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS															
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)												
D, A	FR-A-2 261 977 (UNION CARBIDE) & DE - A - 2 507 864 & US - A - 3 968 199 ---		C 01 B 33/04												
A	FR-A-2 118 725 (UNION CARBIDE) & DE - A - 2 162 537 & GB - A - 1 377 504 ---														
D, A	FR-A-2 290 447 (RHONE-POULENC) & DE - A - 2 550 187 & US - A - 4 018 871 ---														
D, A	FR-A-2 290 448 (RHONE-POULENC) & DE - A - 2 550 076 & US - A - 4 038 371 -----														
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications															
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15-07-1982	Examineur BREBION J. CH.												
<table border="0"><tr><td>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</td><td>T : théorie ou principe à la base de l'invention</td></tr><tr><td>X : particulièrement pertinent à lui seul</td><td>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</td></tr><tr><td>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</td><td>D : cité dans la demande</td></tr><tr><td>A : arrière-plan technologique</td><td>L : cité pour d'autres raisons</td></tr><tr><td>O : divulgation non-écrite</td><td></td></tr><tr><td>P : document intercalaire</td><td>& : membre de la même famille, document correspondant</td></tr></table>				CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention	X : particulièrement pertinent à lui seul	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	D : cité dans la demande	A : arrière-plan technologique	L : cité pour d'autres raisons	O : divulgation non-écrite		P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention														
X : particulièrement pertinent à lui seul	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date														
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	D : cité dans la demande														
A : arrière-plan technologique	L : cité pour d'autres raisons														
O : divulgation non-écrite															
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant														

OEForm 1503 03 82

